

(6)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145286

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C08G 18/63
C08G 18/32
C08G 18/62
C08G 18/80
C09D 5/00
C09D 11/10
C09D175/04
C09J175/04
C09K 3/10

(21)Application number : 04-326118

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1992

(72)Inventor : FUJINO KENICHI
NANBA HIROAKI

(54) AQUEOUS RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition containing a modified polyolefin resin and a blocked isocyanate compound, having excellent adhesivity to polyolefin, storage stability, safety and hygienic property and giving a coating film having high flexibility and water resistance.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a modified polyolefin resin and (B) a blocked isocyanate compound at a B:A ratio of preferably 1:20 to 10:1. The component A is e.g. a modified polyolefin produced by the graft-copolymerization of an unsaturated carboxylic acid (anhydride) such as maleic acid onto a polyolefin. The component B is e.g. a substance produced by blocking an isocyanate compound having ≥ 2 NCO groups such as ethylene diisocyanate with a blocking agent such as phenol. Preferably, a reactive surfactant component and/or an alcohol are added to the component A and/or B in the preparation of the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2622804

[Date of registration] 11.04.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145286

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/63	N E P	8620-4 J		
18/32	N D S	8620-4 J		
18/62	N E N	8620-4 J		
18/80	N F M	8620-4 J		
C 0 9 D 5/00	P P F	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-326118

(22)出願日 平成4年(1992)11月11日

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72)発明者 藤野 謙一

山口県岩国市飯田町2丁目5-18

(72)発明者 難波 宏彰

山口県岩国市桂町2丁目6-8-304

(74)代理人 弁理士 箕浦 清

(54)【発明の名称】 水性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 変性ポリオレフィン樹脂とブロックイソシアネート化合物を含む水性樹脂組成物及びこの水性樹脂組成物を含有してなる塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物、シーリング剤及び接着剤もしくは被膜形成材料の改質剤。

【目的及び効果】 ポリオレフィンに対する密着性に優れ、貯蔵安定性及び塗膜の可撓性も良好で、耐水性のある塗膜を形成しうる水性樹脂組成物を提供し、さらに芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるため安全衛生面でも優れ、環境汚染の問題も解消することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 変性ポリオレフィン樹脂とブロックイソシアネート化合物とを含むことを特徴とする水性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1における変性ポリオレフィン樹脂が(A)不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物をグラフト共重合することによって変性されていることを特徴とするポリオレフィン、(B)塩素化変性をされていることを特徴とするポリオレフィン、(C)ラジカル重合性を持った反応性モノマーをグラフト共重合したことを特徴とするポリオレフィンの内の1種又は複数から成る変性ポリオレフィンである水性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1における変性ポリオレフィン樹脂が請求項2の(A)、(B)、(C)に示される酸変性、塩素化変性、反応性モノマーによる変性の内2種類以上の変性を行うことによって得られる変性ポリオレフィンである水性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2、3記載の水性樹脂組成物を調製するにあたり変性ポリオレフィン及び／又はブロックイソシアネートに反応性界面活性成分及び／又はアルコール類を添加することを特徴とする水性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の樹脂組成物を含有してなる塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物、シーリング剤及び接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性樹脂組成物に関するものであるが、主に塗料、プライマー、インキ、接着剤、シーリング剤として用いることができる。また本発明の樹脂組成物は用途に応じて水性のウレタン、アクリル、ポリエステル、エポキシ等の他の水性樹脂、水溶性樹脂と配合して用いることも可能である為被膜形成材料の改質剤としても利用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びプロピレン、エチレンと α -オレフィンの共重合体等のポリオレフィンを不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性した変性ポリオレフィン組成物や、さらにそれらを塩素化した酸変性塩素化ポリオレフィンは塗装材料、プライマー、インキ等に用いられている。しかし現状ではこれらの樹脂はトルエンやキシレンなどの芳香族系有機溶剤にしか溶解しないので多量の芳香族系の溶剤を使用せざるを得ず、安全衛生、環境汚染の面から問題であった。

【0003】そこで、塩素化ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みがなされてきており、例えば特開平1-153778号公報、特開平1-256556号公報、特開平2-284973号公報等に開示されているが、これらには製造時に芳香族系有機溶剤が使用されており完全になくすことは困難

であった。

【0004】また、変性ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みもなされており、例えば、特開昭59-47244号公報、特開平2-286724号公報等に開示されている。しかし、塗装、接着等において被塗物、被接着物をポリオレフィン樹脂とした場合密着性や耐水性が悪かったり塗装性が悪いなどの欠点があり、このような水性の組成物はまだ実用化されるに至っていない。

【0005】また、特開平3-182534では変性塩素化ポリオレフィンを界面活性剤を用いて水性化しさらに水性ポリウレタン樹脂を配合することによって塗膜性能の向上を図っている。しかし、水溶性ウレタン樹脂、界面活性剤が反応性でないために水によって塗膜から活性剤成分が溶出し、それによって生じると思われる塗膜の欠陥により耐水性が低下するという現象を引き起こしている。また、反応性界面活性剤はこれまで乳化重合の際に用いられてきており、乳化重合においてモノマーを水中に懸濁させる為の界面活性作用を持ち、かつ他のモノマーと反応するため重合物の構造に取り込まれ、結果として反応物の耐水性を改善する効果をもたらすものであった。

【0006】水性ブロックイソシアネートは一般に繊維加工用、ラテックス、アクリル、ウレタン等の樹脂の架橋剤及び改質用、プラスチックフィルム表面加工等に用いられている。しかし、水性ポリオレフィン系樹脂との組み合わせによって新規な用途、特徴を見いだした報告はない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように従来の変性ポリオレフィン組成物では有機溶剤溶液として用いられているために溶剤の毒性、環境問題等が問題となっていた。また、それらを解決しようとして考案された界面活性剤を用いた水性樹脂組成物には従来から耐水性の問題点が付きまとっていた。本発明はこれら毒性、環境問題、塗膜の耐水性能の悪さ、それらを同時に解決する水性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0008】さらに、ポリオレフィン又は変性ポリオレフィンの水性樹脂組成物において、当該水性樹脂組成物によって形成される被膜の基材に対する密着性、接着性を損なうことなく耐水性を改善することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明者らは毒性、公害面などの問題がなく、安全性に優れかつ耐水性に優れる水性樹脂組成物を鋭意検討した結果、変性ポリオレフィン樹脂とブロックイソシアネート化合物とを含むことを特徴とする水性樹脂組成物を用いることによりその目的を達成し得るを見だし、本発明をなすに至った。

【0010】本発明に用いる変性ポリオレフィンとは、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物をグラフト共重合

して変性されたポリオレフィン、塩素化変性されたポリオレフィン、反応性モノマーをグラフト共重合したポリオレフィンの内1種又は複数からなる変性ポリオレフィン樹脂である。

【0011】また、酸変性、塩素化変性、反応性モノマーによる変性の内2種類以上の変性を行うことによって得られる変性ポリオレフィン樹脂も用いることができる。更に、変性ポリオレフィン樹脂及び／又はブロックイソシアネートに反応性界面活性成分及び／又はアルコール類を添加することが有効である。

【0012】本発明に用いるポリオレフィンとはエチレンもしくはプロピレンの単独重合体、又はエチレンもしくはプロピレンとその他のコモノマー例えばブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1などの炭素数2以上、好ましくは2～6の α -オレフィンコモノマーとのランダム共重合体又はブロック共重合体であり、ブロック共重合体よりはランダム共重合体のほうが好ましい。また、これらコモノマーを2種類以上共重合してもよい。

【0013】ポリプロピレン基材に被膜を形成させる場合にはプロピレン成分の割合は55モル%以上が好ましく、55モル%より少ないとポリプロピレン等の非極性基材表面に対する密着性が劣り好ましくない。

【0014】塩素化ポリオレフィンとは上記ポリオレフィンを公知の方法で塩素化したものである。酸変性ポリオレフィンとは上記ポリオレフィンを α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物でグラフト反応により変性を行ったポリオレフィンである。

【0015】ポリオレフィンの変性に用いられる α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。

【0016】 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する量は1ないし20重量%が好ましく、1重量%未満では水に分散させたときの安定性が悪くなり、20重量%を超えるとグラフト効率が悪くなって不経済である。特に好ましくは2ないし15重量%である。

【0017】また、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した樹脂の数平均分子量は3000ないし35000が好ましく、3000未満では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、35000を超えると水に分散させるときの操作性が悪くなって好ましくない。分子量をこの範囲にするためには、原料の分子量やグラフト反応を行うときの条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を落とした後グラフト反応を行うという方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することができる。

【0018】ポリオレフィンに α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する方法は公知の方法で行えばよいが、特にポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うのが好ましい。

【0019】本発明において変性ポリオレフィン樹脂又はブロックイソシアネートを配合した変性ポリオレフィン樹脂を水性化するにあたり塩基性物質、アルコール類、界面活性剤、反応性界面活性剤、ラジカル反応開始剤を添加することもできる。

【0020】塩基性成分を添加するのはカルボキシル基、スルホン基などの親水性基をイオン化して水への分散を良好にするためであり、使用する反応性界面活性剤及び非反応性界面活性剤が既に塩基で中和されている場合など使用しなくてもよい場合がある。

【0021】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基の種類によって樹脂の親水性度合も異なってくるので、条件によって適宜選択する必要がある。

【0022】使用する塩基性物質の量は酸変性ポリオレフィンのカルボキシル基に対し当量の0.3～1.5倍の範囲が適当であり、好ましくは0.5～1.2倍である。また塩基性物質の添加においては、配合するブロックイソシアネート化合物の安定性によって調整する水性樹脂組成物のpHを中性付近にコントロールする必要がある場合がある。

【0023】本発明においてアルコール類であるモノアルコール又はポリオールを添加するのは、原料樹脂の水への親和性を高めるためであり、この効果によって反応性界面活性剤使用量を下げることができる。さらに、塗膜形成時における水の蒸発速度を高めることも可能となる。

【0024】しかしながら、アルコールが膜形成時に樹脂中に残存すると塗膜の耐水性を低下させるので適量を添加することが必要であり、原料樹脂100部に対し4～200部添加するのが好ましい。4部未満では水への分散性が悪く、200部を越えると耐水性の低下が著しくなる。

【0025】モノアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレ

ングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート等が挙げられ、ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。その中でも親水性の強いポリオールが望ましい。

【0026】本発明において用いられる反応性界面活性剤としては一般的に反応性界面活性剤又は反応性乳化剤として用いられるものでもよいが、疎水性基としてアルキルフェニル基、ノニオン性親水基としてポリオキシエチレン基を持つものが好ましい。その中でもアルキルプロペニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体、同30モル付加体、同50モル付加体（アクアロンRN-20, RN-30, RN-50、第一工業製薬）、及びアルキルプロペニルフェノールポリエチレンオキシド10モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩、同20モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩（アクアロンHS-10, HS-20、第一工業製薬）、1-アルキルフェノキシ-3-(2-プロペニル)オキシ-プロパン-2-オールエチレンオキサイド付加体又はその硫酸エステル（リアソープNE-10, NE-20, NE-30, NE-40, SE-10N；旭電化工業製）が好ましい。

【0027】使用することのできる界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール（プルロニック型）、アルキロールアミド、ソルビタンアルキルエステル、ポリグリセリンエステルなどのノニオン型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩などのほかカルボン酸塩、リン酸エステル塩なども例示することのできるアニオン型界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤など、及びこれらを2種類以上を混合したものを使用できる。

【0028】非反応性界面活性剤と反応性界面活性剤をあわせた界面活性成分の添加量は変性ポリオレフィン100部に対し1部から100部であり、界面活性成分の組み合わせ及び量比によって、またアルコール成分の添加量、反応性モノマーの種類と量によって必要量は異なる。

【0029】本発明において用いることのできる反応性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アク

リルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル等のアクリル系モノマー、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン系モノマー、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族系モノマー、酢酸ビニル等ビニルエステル系モノマー、マレイン酸メチル、無水マレイン酸などが挙げられる。

【0030】反応性モノマー及び反応性界面活性剤の反応を開始するための反応開始剤としては公知のものでよく、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、過硫酸カリウム等水溶性の開始剤でも油溶性の開始剤でも使用できる。更にレドックス系の開始剤を用いることもできる。またそれらを組み合わせて使用してもよい。

【0031】有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3, ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられ、反応温度及び反応時間によって選択して使用する。

【0032】本発明における水性ブロックイソシアネート化合物とはその分子構造においてイソシアネート基を有し、且つそのイソシアネート基が適当なブロック剤でブロックされており、それ自体が水溶性又は水分散性を持つか、又はそれ自体が水溶性、水分散性を持たなくとも界面活性剤の添加や親水性保護コロイドを形成させる等なんらかの方法で水性化されたものをいう。

【0033】ブロックイソシアネートとは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、例えばエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンイソシアネート等のイソシアネート、及び前記イソシアネート化合物の過剰と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールとの付加反応又は付加重合反応によって得られる

2官能以上のポリイソシアネート、ビュレット構造を有するポリイソシアネート、アロファネート結合を有するポリイソシアネート、ヌレート構造を持つイソシアネート等をブロック剤でブロックしたイソシアネート化合物である。該ブロック剤としては、フェノール、クレゾール等のフェノール系、メタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系、アセト酢酸メチル、マロン酸ジメチル等の活性メチレン系、アセトアニリド、酢酸アミド等の酸アミド系、その他イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、メルカプタン系、亜硫酸系、ラクタム系等がある。すなわち本発明でいうブロックイソシアネートとは一般的にブロックイソシアネート、マスクドイソシアネート、反応性ウレタンと呼ばれる化合物又はこれに類するものを含む。

【0034】ブロックイソシアネート化合物と変性ポリオレフィンの割合としては1:20~10:1の範囲で用いることが好ましいがブロックイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基含有量と、変性ポリオレフィン、界面活性成分等乾燥処理後の塗膜に残る成分に含まれる水酸基、カルボキシル基等のイソシアネート基と反応する官能基の量によって最適割合を決めることができる。

【0035】本発明の水性樹脂組成物においては、乾燥工程で水分が蒸発した後、前記ブロック剤が解離すると効果的であるためブロック剤の解離温度は乾燥工程での設定温度以上のものが好ましい。

【0036】前記ブロックイソシアネートはそれ自体水分分散性又は水溶性でなくとも水混和性有機溶剤や界面活性剤によって水性化されるものであればよい。

【0037】また、本発明の水性樹脂組成物においては必要に応じて脱ブロック反応を促進する解離触媒を使用することができる。

【0038】本発明において変性ポリオレフィン樹脂にブロックイソシアネートを添加、配合する工程において変性ポリオレフィン樹脂を溶剤に溶解しブロックイソシアネート化合物を溶液中に添加した後、溶剤を水に置換して水性化を行ってもよいし、また水性化した変性ポリオレフィン樹脂と水性ブロックイソシアネート化合物を配合して用いてもよい。

【0039】このようにして水に分散させた本発明の樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており、塗装や接着の際のプライマーとして優れているだけでなく水性塗料のビヒクル樹脂、水性接着剤、水性インキのバインダー樹脂としても応用することができる。さらに本発明の水性樹脂組成物は必要に応じて防錆顔料、着色顔料、体質顔料等の顔料類、また、流動助剤、表面調整剤、一次防錆剤消泡剤、防腐剤、防かび剤等の各種添加剤を必要量加え混合することもできる。

【0040】また、他の水性樹脂、例えばウレタン樹

脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂等の水性樹脂をブレンドしてもよい。

【0041】本発明の請求項1, 2, 3, 4記載の水性樹脂組成物を用いて被膜を形成させる場合被膜形成時に脱ブロックイソシアネートと他の活性水素との反応を進めるため80~200℃で1分~2時間熱処理を行う。この処理条件については用いるブロックイソシアネートの脱ブロック条件、脱ブロック触媒の種類や添加量によって最適値を設定する。

【0042】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0043】(試作例-1) 攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン- α -オレフィン共重合体(プロピレン成分75モル%、エチレン成分20モル%、1-ブテン成分5モル%、数平均分子量 25000) 300gをトルエン 700gに加熱溶解させた後、系の温度を 115℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸13gとラジカル発生剤としてジ-*t*-ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下させ、その後3時間熟成を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量 2.1重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

【0044】(試作例-2) 攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体(プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、数平均分子量 68000) 300gを加熱溶解させた後、系の温度を 180℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸40gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキシド5gをそれぞれ3時間かけて滴下させ、その後3時間反応を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量 9.2重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。GPCにより測定された重量平均分子量は 26000であった。

【0045】重量平均分子量の測定においては東ソー製 HPLC-8020にカラムTSK-GELを付け、試料をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、40℃で測定を行い、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から分子量を求めた。

【0046】(実施例-1) 試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100gを 120℃で加熱溶解し、エチレングリコール10g、モルホリン15gを添加後、1-アルキルフェノキシ-3-(2-プロペニル)オキシプロパン-2-オールエチレンオキサイド10モル付加体(アデカリアゾブNE-10;旭電化工業製) 10gを添加し、110℃に降温し90℃の水を徐々に添加して水性反応液を調製した。そこへラジカル反応開始剤の過硫酸ナトリウム10

10

20

30

40

50

g を添加し反応を攪拌しながら80℃で4時間行うことにより重合反応を行った。反応後、トリエチレンアミン4gを加え水性化反応液(固形分30%)を得た。水性化反応液を分画分子量5000の限外ろか膜で48時間処理した後再濃縮し固形分45%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。得られた水性酸変性ポリオレフィン樹脂と水性ブロックイソシアネート(エラストロンBN-69、第一工業製薬製)とを固形分で2:1に混合し水性樹脂組成物を得た。

【0047】(実施例-2) 試作例-1と同様な4つ口10フラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン200gに110℃で加熱溶解し、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10g、モルホリン9.6gを添加後、アルキルプロピニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体(第一工業製薬製、アクアロンRN-20)10gのトルエン(120g)溶液を3時間かけて滴下した後、後反応を4時間行うことによりグラフト共重合反応を行った。反応液に含まれるトルエンを減圧留去した後、トリエチレンアミン4gとプロピレングリコールモノメチルエーテル20gを加え、攪拌しながら水を添加して水性化反応液(固形分25%)を得た。水性化反応液を分画分子量5000の限外濾過膜で48時間処理した後再濃縮し固形分40%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。グラフト量は対原料樹脂45重量%であった。この水性酸変性ポリオレフィン樹脂に対し水性ブロックイソシアネート(エラストロンBN-08、第一工業製薬製)を固形分で2:1の割合で添加し水性樹脂組成物を得た。

【0048】(実施例-3) 試作例-1と同様な4つ口30フラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gを110℃で加熱溶解し、エタノール40g、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル(NS-212、日本油脂製)5g、モルホリン9.6gを添加後、攪拌しながら温度を100℃に保ち90℃の水を添加して水性酸変性ポリオレフィン樹脂組成物(固形分45%)を得た。この水性変性ポリオレフィン樹脂に対して水性ブロックイソシアネート(コロネート2507W、日本ポリウレタン製)を固形分で4:3の割合で配合し水性樹脂組成物を得た。

【0049】(実施例-4) 塩素化ポリプロピレン樹脂40スーパークロン803MW(山陽国策パルプ株式会社製、塩素含有率29.5%、固形分wt%20%トルエン溶液)500gを110℃に加熱しモルホリン9.6gを添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル(日本油脂製、NS-212)5gを添加した。トルエンを減圧留去した後、エチレングリコール20gを加え、100℃で攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物(固形分40%)を得た。得られた水性酸塩素化ポリオレフィン樹脂と水性ブロックイソシアネート(エラストロンBN-44、第一工業製薬製)とを固形分で2:1に混合し水性

樹脂組成物を得た。

【0050】(実施例-5) 試作例-2で用いる原料ポリオレフィンを酸化減成したポリオレフィン(MW=30000)に置き換えることによって得られた低粘度酸変性ポリオレフィン樹脂(MW=12000、グラフト量9.6wt%)を用いて得られた酸変性ポリオレフィン樹脂100gを60℃でトルエン200gに溶解しTDI系ブロックイソシアネート(デスモデュールBL1100、住友バイエルウレタン製)50gを加えた後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル(日本油脂製、NS-212)5gを添加した。トルエンを減圧留去した後、エチレングリコール20gを加え、100℃で攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物(固形分40%)を得た。

【0051】(比較例-1) 試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gを110℃で加熱溶解しモルホリン9.6gを添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル(日本油脂製、NS-212)15gを添加した。攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物(固形分40%)を得た。

【0052】(比較例-2) 塩素化ポリプロピレン樹脂スーパークロン803MW(山陽国策パルプ株式会社製、塩素含有率29.5%、固形分wt%20%トルエン溶液)500gを110℃に加熱しモルホリン9.6gを添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル(日本油脂製、NS-212)15gを添加した。トルエンを減圧留去した後、100℃で攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物(固形分40%)を得た。

【0053】(比較例-3~4) 実施例-1及び2で調製した水性酸変性ポリオレフィン樹脂固形分100gに対し水性ブロックイソシアネートの代りに、ノニオン性エステル系水性ウレタン樹脂スーパーフレックス110(第一工業製薬製)を所定量添加し、攪拌しながら水を添加して固形分45%の水性樹脂組成物を得た。

【0054】これら実施例-1~5、比較例-1~4の水性分散体について1カ月放置後の安定性試験を次の方法で行い、それらの結果を表1示した。

【0055】貯蔵安定性試験
容量250mlのガラス容器に調製した水性樹脂組成物試料(固形分25%)を入れ、室温にてエマルジョン相からの上部への水相の分離度合、樹脂凝集物の生成度経時変化を比較した。

【0056】次に実施例-1~5、比較例-1~4で調製した水性樹脂組成物をポリプロピレン板にスプレー塗布し、80℃で15分乾燥を行った。膜厚は10~15μmに調製した。次に、2液型ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温に放置した後、熱風乾燥器を用いて80℃で30分強制乾燥後120~130℃で2~15分熱処理した。得られた塗装板を室温で1日放置した後、以下の密着性試験、耐ガソリン性試験、耐水性試験及び耐屈曲性試験を

行い、それらの結果を表1に示した。

【0057】密着性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ1ミリ間隔で100個のゴバン目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180度方向に5回引き剥し、残存するゴバン目の数を数えた。

【0058】耐ガソリン性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、ガソリン（日石、ハイオクタンガソリン）に4時間浸漬後塗*

* 膜の状態を目視にて観察した。

【0059】耐水性試験

40℃の温水に塗装板を48時間浸漬し塗膜の状態を調べた。

【0060】耐屈曲性試験

塗装板を1φインチマンドレルで180度折り曲げ、塗膜の状態を調べた。

【0061】

【表1】

	貯蔵安定性	密着性	耐ガソリン性	耐水性	耐屈曲性	
					室温	-20℃
実施例-1	◎	○	○	○	◎	◎
2	◎	○	◎	◎	◎	○
3	◎	◎	◎	○	◎	○
4	○	◎	△	○	◎	△
5	◎	◎	○	○	◎	○
比較例-1	×	◎	△	×	○	×
2	×	◎	△	×	○	×
3	◎	○	○	△	◎	△
4	◎	○	○	△	◎	△

（表中の記号）◎：非常に良好、○：良好、△：やや悪い、×：悪い、××：非常に悪い

【0062】

【発明の効果】水と反応するイソシアネート基をブロックしたブロックイソシアネートを用いることによって変性樹脂に水を添加し水性化する段階、及び水性樹脂組成物を基材上に塗工し乾燥する際には水と反応せず、乾燥後更に高温で熱処理すること、又は他の被膜形成成分を上塗りした後100℃以上の高温で焼付け熱処理することによって脱ブロックイソシアネート基が活性化される。活性化されたイソシアネート基は被膜成分中に残る界面活性剤、変性ポリオレフィンあるいは上塗り塗料等に存在する水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の親水性基と反応する。この様にして変性ポリオレフィン樹脂と組み合わせて用いた場合、ポリオレフィン樹脂の持つ特性を損なうことなく親水性成分を固定化あるいは親

水性官能基をより疎水性を持つ官能基に変換することによって被膜の耐水性を向上させる効果を見いだしたものである。

【0063】また、変性ポリオレフィン樹脂中に少量のアルコール成分を添加することによって、変性樹脂を水中に安定的に分散させるために必要な界面活性剤、反応性界面活性剤量を大幅に低減できブロックイソシアネート化合物配合後の組成物においても安定化に効果があることを見いだした。

【0064】本発明の水性樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており貯蔵安定性も良好で塗膜の可撓性も良い。しかも従来の界面活性剤を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性のある塗膜を形成することができる。さらに芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生、環境汚染の面で優れている。

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】また、特開平3-182534では変成塩素化ポリオレフィン界面活性剤を用いて水性化しさらに水性ポリウレタン樹脂を配合することによって塗膜性能の向上を図っている。しかし、水溶性ウレタン樹脂、界面活性剤が反応性でないために水によって塗膜から活性剤成分が溶出し、それによって生じるとされる塗膜の欠陥により耐水性が低下するという現象を引き起こしている。また、反応性界面活性剤はこれまで乳化重合の際に用いられてきており、乳化重合においてモノマーを水中に懸濁させる為の界面活性作用を持ち、かつ他のモノマーと反応するため重合物の構造に取り込まれ、結果として反応物の耐水性を改善する効果をもたらすものであった

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】ポリオレフィンの変性に用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

* 【0016】 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する量は1ないし20重量%が好ましく、1重量%未満では水に分散させたときの安定性が悪くなり、20重量%を超えるとグラフト効率が悪くなって不経済である。特に好ましくは2ないし15重量%である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】また、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した樹脂の数平均分子量は3000ないし35000が好ましく、3000未満では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、35000を超えると水に分散させるときの操作性が悪くなって好ましくない。分子量をこの範囲にするためには、原料の分子量やグラフト反応を行うときの条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を落とした後グラフト反応を行うという方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することができ

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】ポリオレフィンに α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する方法は公知の方法で行えばよいが、特にポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うのが好ましい

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 9 D 11/10

175/04

C 0 9 J 175/04

C 0 9 K 3/10

識別記号

P T U

P H R

J F C

庁内整理番号

7415-4 J

8620-4 J

8620-4 J

D

F I

技術表示箇所